

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08027210
PUBLICATION DATE : 30-01-96

APPLICATION DATE : 14-07-94
APPLICATION NUMBER : 06162189

APPLICANT : ASAHI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : KANEJIMA SADATAKA;

INT.CL. : C08F 4/642 C08F 10/00

TITLE : POLYMERIZATION OF OLEFIN

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a process for producing a polyolefin having a narrow molecular weight distribution and a narrow composition distribution and excellent in powder characteristics, in high polymerization yield per unit weight of a transition metal in a catalyst.

CONSTITUTION: This process is carried out by using the following components: (A) a transition metal compound expressed by LMX_{n-1} or L_2MX_{n-2} (M is a transition metal of the group 3a, 4a or 5a of the Periodic Table; L is a monovalent ligand selected from cycloalkadienyl groups and 5-membered heterocyclic ligands; X is a monovalent ligand selected from H, a hydrocarbon group and a group coordinated with an element of the group 5b, 6b or 7b of the Periodic Table; (n) is an integer corresponding to the family number of the family of the Periodic Table to which M belongs), (B) an organoaluminum compound and (C) a catalyst consisting of MCM41.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTL)

(19)日本特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-27210

(43)公開日 平成8年(1996)1月30日

(51)Int.Cl.
C 0 8 F 1 6 C
1 0 0 0

識別記号
M F G

庁内整理番号
F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特開平8-102189

(22)出願日 平成6年(1994)7月14日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 頼末 友裕

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工
業株式会社内

(72)発明者 金島 節隆

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工
業株式会社内

(54)【発明の名称】 オレフィンの重合法

(57)【要約】

【目的】 触媒成分中の単位遷移金属重量当たり優れた重合体収率で、分子量分布並びに組成分布が狭く、粉体性状に優れたポリオレフィンの製造方法を提供する。

【構成】 (A) L_nMX_n 、もしくは L_nMX_{n-2} で表される遷移金属化合物 (Mは周期律表3A、4A又は5A族の遷移金属元素を、Lはシクロアルカジエニル基、トリソ基、複素5員環配位子から選ばれる1価の配位子を、Xは水素原子、炭化水素基及び周期律表5B、6B又は7B族元素によって配位する基から選ばれる1価の配位子を、nはMの属する族数である整数を表す。)、(B) 有機アルミニウム化合物並びに (C) M C M 4 1 からなる触媒を用いることを特徴とするオレフィンの重合法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)成分、(B)成分及び(C)成分からなる触媒を用いることを特徴とするオレフィンの重合法。

(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物



M: 周期律表3A、4A又は5A族の遷移金属元素

L: シクロアルカジエニル基、トリソ基、複素5員環配位子から選ばれる1価の配位子

X: 水素原子、炭化水素基及び周期律表5B、6B又は7B族元素によって配位する基から選ばれる1価の配位子

n: Mの属する族数である整数

(B) 有機アルミニウム化合物

(C) MCM41

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、オレフィンの重合体及び共重合体の製造方法に関する。詳細には、触媒成分中の単位遷移金属重量当たり優れた重合体収率で、且つ、ホモ重合においては粉体性状に優れ、分子量分布がシャープなオレフィン重合体が、共重合においては粉体性状に優れ、分子量分布及び組成分布がシャープなオレフィン共重合体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、オレフィン重合触媒としてジルコニウム化合物とアルミノキサンを組み合わせる用いることにより、分子量分布や組成分布の狭いポリオレフィンを製造する方法が提案されている(例えば特開昭58-19309号公報、特開昭61-130314号公報)。この触媒系は、重合後触媒除去工程を省略するに足る重合活性を有している点で注目すべきものである。

【0003】 しかしながら、この触媒系の大部分は溶媒に可溶性であるため、気相重合法やスラリー重合法においては生成重合体の嵩密度が小さく、粉体性状に優れた重合体を得るのが困難であった。また重合中にスケールが発生するため反応器が閉塞し、連続運転が困難であるという問題点も有していた。これらの問題点を解決するために、これまで触媒系をシリカ、シリカ・アルミナ、アルミナ等の多孔性無機酸化物に担持することにより溶媒に不溶化する試みがなされて来た。例えばジルコニウム化合物、アルミノキサンのどちらか一方又は両方を溶媒中で多孔性無機酸化物に接触させて担持する方法(特開昭60-35006号公報、特開昭61-31404号公報、特開昭61-276805号公報、特開昭61-108610号公報等)、本重合の前にシリカ存在下でジルコニウム化合物とアルミノキサンを用いて予備重合を行ない、この過程において担持する方法(予備重合法、例えば特開平4-8704号公報)、本重合の前に粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物存在下でジルコニウム化合物と有機アルミニウム化合

2

物を用いて前重合を行ない、この過程において担持する方法(特開平5-295022号公報)等がそれに該当する。しかしながらこれらの方法においては均一系に比べて重合活性は低下し、また予備重合や前重合による担持では、本重合の前に予備重合や前重合という余分な操作が加わること等の問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来技術の問題点を解決するためになされたもので、気相重合法やスラリー重合法において予備重合や前重合を行なうことなく、触媒成分中の単位遷移金属重量当たり優れた重合体収率で、分子量分布並びに組成分布がシャープで、粉体性状に優れたポリオレフィンを製造する方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意研究し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、下記(A)成分、(B)成分及び(C)成分からなる触媒を用いることを特徴とするオレフィンの重合法である。

(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物



M: 周期律表3A、4A又は5A族の遷移金属元素

L: シクロアルカジエニル基、トリソ基及び複素5員環配位子から選ばれる1価の配位子

X: 水素原子、炭化水素基、周期律表5B、6B又は7B族元素によって配位する基から選ばれる1価の配位子

n: Mの属する族数である整数

(B) 有機アルミニウム化合物

(C) MCM41

以下、本発明を更に詳しく説明する。

【0006】 一般式(I)で表される遷移金属化合物においてMとして用いることができるのは周期律表3A、4A又は5A族の遷移金属元素であり、例えばZr、Hf、Ti、Sc、Y、La、Yb、Sm、V、Nb、Ta等を挙げることができるが、好ましくはZr、Ti、Hfである。Lとして用いることのできるシクロアルカジエニル基としては、例えばシクロペンタジエニル基、インデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基及びそれらのC₁～C₁₂のアルキル置換基を有する基、例えばメチルシクロペンタジエニル基、メチルインデニル基、メチルテトラヒドロインデニル基、メチルフルオレニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基等を挙げることができる。

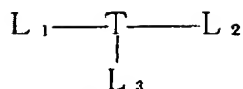
【0007】 トリソ基は下記一般式(II)で表される基を意味する。

【0008】

3

4

【化1】

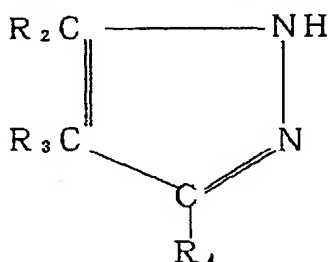


【0009】TはC、BR₁ から選ばれる基又は原子を表す。L₁、L₂、L₃ は下記化2、化3に示される基から選ばれる基を表す。

【0010】

【化2】

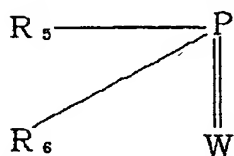
(ピラゾリル基)



【0011】

【化3】

(ホスホリル基)



【0012】上記化1、化2、化3において、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆ はアルキル基、アリール基、アラルキル基、水素原子、ハロゲン原子、アルキルシリル基、アルキルゲルミル基、アルキルスタニル基の群の中から選ばれる基又は原子を表す。WはO、S、Seの群から選ばれる原子を表す。

【0013】例えばL₁～L₃ がピラゾリル基でTがBR₁ の場合はトリスピラゾリルボレート配位子、L₁～L₃ がホスホリル基でTがCの場合はトリスホスホリルメタニド配位子である。本発明において用いることができるトリソ基の具体例としては、例えばトリスピラゾリルボレートとしてヒドロトリスピラゾリルボレート、ブチルピラゾリルボレート、ヒドロトリス(3-イソプロピルピラゾリル)ボレート、ヒドロトリス(3, 5-ジメチルピラゾリル)ボレート、ヒドロトリス(3, 5-ジフェニルピラゾリル)ボレート、ヒドロトリス(3-イソプロピル-4-プロモピラゾリル)ボレート、ビス(3, 5-ジメチルピラゾリル)(ピラゾリル)ボレート等を、トリスホスホニルメタニドとしてトリス(ジフェニルオキシホスホラニル)メタニド、トリス(ジシクロヘキシルオキシホスホラニル)メタニド、トリス(ジフェニルチオホスホラニル)メタニド、トリス(ジフェニルセレノホスホラニル)メタニド、ビス(ジフェニル

(I I)

オキシホスホラニル)(ジフェニルチオホスホラニル)メタニド等を挙げることができる。

【0014】複素5員環配位子は下記一般式(I I I)で表される配位子を意味する。

[E. (CR)_m]⁻ (I I I)

10 式中、EはN、P、As、Sb、Biの群から選ばれる原子を表す。Rは水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、シロキシ基、アミノ基、チオール基、ホスフィン基の群から選ばれる基を表す。mは1、2、3、4のいずれかの数を表す。

【0015】本発明において用いることができる複素5員環配位子の具体例としては、例えばEがNの例としてピロリル基、メチルピロリル基、エチルピロリル基、ピラゾリル基、メチルピラゾリル基、ジメチルピラゾリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、インドリル基、インダゾリル基、プリニル基、カルバゾリル基を、EがPの例としてホスホリル基、ジホスホリル基、トリスホスホリル基を、EがAsの例としてアルソリル基を、EがSbの例としてスチボリル基を、EがBiの例としてビスモリル基を挙げることができる。

【0016】Xとして用いることのできる炭化水素基としてはC₁～C₁₂のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等を挙げることができ、具体的にはアルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基等を、シクロアルキル基としてシクロペンチル基、シクロヘキシル基等を、アリール基としてフェニル基、トリル基等を、アラルキル基としてベンジル基等を挙げることができる。

【0017】周期律表5B、6B若しくは7B族元素によって配位する基としては、5B族元素で配位する基としてメチルアミド基、エチルアミド基、ブチルアミド基等のアミド基、エチルホスフィド基、フェニルホスフィド基等のホスフィド基等を、6B族元素で配位する基としてメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、メチルスルフィド基等のスルフィド基等を、7B族元素で配位する基としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子を挙げることができる。

【0018】L同士、X同士あるいはLとXは互いにアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基、ゲルミレン基、置換ゲルミレン基、スタニレン基、置換スタニレン基を介して共有結合によって結ばれていてもよい。具体的にはアルキレン基としてメチレン基、エチレン基、プロピレン基等を、置換アルキレン基

としてイソプロピリデン基等を、置換シリレン基としてジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、フェニルメチルシリレン基等を、置換ゲルミレン基としてジメチルゲルミレン基、ジフェニルゲルミレン基等を、置換スタニレン基としてジメチルスタニレン基等を挙げることができる。

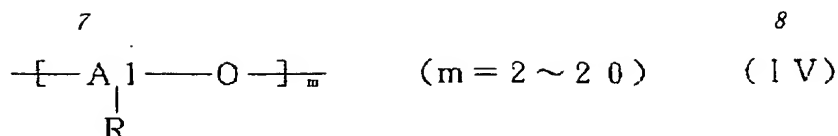
【0019】(A)成分として用いることができる化合物について具体例を示すと、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)イットリウムジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)サマリウムハイドライド、
10 ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジベンジル、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス
20 (フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス
30 (シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレンビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、(ヒドロトリスピラゾリルボレート)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、(ヒドロトリスピラ
40 ゴリルボレート)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(ヒドロトリスピラゾリルボレート)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ヒドロトリスピラゾリルボレート)ジルコニウムジクロライド、(ブチルピラゾリルボレート)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、(ヒドロトリス(3,5-ジメチルピラゾリル)ボレー

ト)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、(ヒドロトリスピラゾリルボレート)(インデニル)ジルコニウムジクロライド、(ヒドロトリスピラゾリルボレート)(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、(ヒドロトリスピラゾリル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、(トリス(ジフェニルオキシホスホラニル)メタニド)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、(トリス(ジフェニルオキシホスホラニル)メタニド)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(トリス(ジフェニルオキシホスホラニル)メタニド)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(トリ
50 ス(ジフェニルオキシホスホラニル)メタニド)ジルコニウムジクロライド、(ピロリル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、(ピロリル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(ホスホリル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、(ホスホリル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(ホスホリル)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ホ
60 スホリル)ジルコニウムジクロライド、(ジホスホリル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル)チタニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロライド、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)チ
70 タニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(ジメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、エチレン(シクロペンタジエニル)ブチルアミド)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)ブチルアミド)チタニウムジクロライド、エチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)ブチルアミド)チタニウムジクロライド、ジ
80 メチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)ブチルアミド)チタニウムジクロライド等を挙げることができる。またこれらの2成分以上を混合して用いてもよい。

【0020】(B)成分の有機アルミニウム化合物として用いることができるのは下記化4に示される(IV)で表されるアルミノキサン、若しくは(V)で表される化合物である。(IV)と(V)は併せて用いることもできる。

【0021】

【化4】



【0022】ここでRはC₁～C₁₂のアルキル基もしくはアリール基、Xはハロゲン原子、水素原子、アミド基、アルコキシ基から選ばれる基である。(IV)で表されるアルミノキサンは、鎖状のものであっても、環状のものであってもよい。また同一分子内でRは複数の種類にまたがってよい。具体的にはメチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、プロピルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、フェニルアルミノキサン、メチルエチルアルミノキサン、メチルブチルアルミノキサン、メチルフェニルアルミノキサン等を挙げることができるが、好ましくはメチル基を含むアルミノキサンである。

【0023】(V)で表される化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、ジメチルアルミニウムプロマイド、ジブチルアルミニウムクロライド、ジフェニルアルミニウムクロライド、ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムジメチルアミド、ジメチルアルミニウムメトキシド等を挙げることができる。

【0024】(C)成分として用いられるMCM41は、細孔径が15～100Åで細孔径分布がシャープな多孔性シリケート若しくはアルミノシリケートである。このものは長鎖のアルキルアンモニウムイオンの存在下でシリカ源とアルミナ源から水熱合成によって得ることができ、電子顕微鏡により均一な大きさの六角形のチャンネルが観察され、粉末X線回折により明確なピークが観測されることからアモルファスシリカと区別される。これらの合成法、同定法についてはNature, 359 P. 710 (1992)、J. Am. Chem. Soc., 114 P. 10834 (1992)に記載されている。

【0025】触媒調製に当たってMCM41は乾燥せずに用いてもよく、150～1000℃の温度で真空中若しくは窒素下で乾燥して用いてもよい。(B)成分として化4に示される(V)で表される化合物のみを用いる場合は乾燥せずに用いるのが好ましい。また粉体の物理的性状としては1次粒子をそのまま用いてもよくアルミナ等のバインダーを使用して造粒してから用いてもよい。

【0026】次に重合に使用するための触媒の調製法に

ついて述べる。前記触媒(A)～(C)成分を組み合わせるのに用いることができるのは、以下の①～④のいずれかの方法であり、好ましくは③の方法である。

①重合時に(A)～(C)の各成分を独立に加える。

②(C)成分に(A)成分を担持した後、重合時に(B)成分を加える。

③(C)成分に(B)成分を担持した後、重合時に(A)成分を加える。

④(C)成分に(A)及び(B)成分を担持して重合に用いる。このとき(A)及び(B)成分の担持については任意の順序をとることができる。

【0027】(C)成分への(A)、(B)成分の担持については、一般に窒素等不活性ガス雰囲気下でまず(C)成分を炭化水素溶媒中に懸濁させ、そこに担持させようとする成分の炭化水素溶液を加えて攪拌することによって行なう。炭化水素溶媒としてはベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン等を用いることができ、担持させようとする成分は(C)成分1gに対し0.1～100mmolの割合で加える。担持は-100～200℃の温度で1～10時間攪拌して行なう。その後スラリー溶液はそのまま重合に用いてもよいし、上澄み部分をデカンテーションにより取り除き、固体部分を窒素下で炭化水素溶媒によって洗浄してから用いてもよい。各成分の担持量は0.01～50mmol/gである。

【0028】重合方法としては、気相重合法もしくはスラリー重合法のいずれかを用いる。スラリー重合法における溶媒としてはトルエン、ヘキサンのような不活性化炭化水素を用いてもよいし、プロピレンのような重合用オレフィン原料自体を用いてもよい。重合温度としては-50～200℃、好ましくは0～150℃、重合圧力としては1～100kgf/cm²、好ましくは1～50kgf/cm²の範囲で選ばれる。重合方式としては回分式、半連続式、連続式のいずれをとることもでき、また反応条件の異なる2段以上に分けて行なうことも可能である。

【0029】ホモ重合若しくは共重合に用いることができるオレフィンとはα-オレフィンであり、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン等を挙げることができる。このときエチレン以外のα-オレフィンについては、(A)成分としてそれぞれ特定の配位子を有する遷移金属化合物を用いることにより、アタクティック、アイソタクティック、シンジオタクティックなポリマーを

製造することができる。また α -オレフィン以外でもスチレン、パラメチルスチレン等の芳香族を置換基として有する末端ビニル化合物、ビニルノルボルネン、ビニルシクロヘキセン等の環状炭化水素を置換基として有する末端ビニル化合物、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン等の環状オレフィン、1, 5-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン等の非共役ジエン等をホモ重合若しくは共重合に用いることもできる。

【0030】以下、実施例により本発明を具体的に示す。

【0031】

【実施例】

【0032】

【実施例1】

〈触媒調製〉J. Am. Chem. Soc., 114 P. 10834 (1992) 記載の方法に従い、シリケート型MCM41を合成した。すなわち、まず500mlビーカーに水40g、ケイ酸ナトリウム18.7g、硫酸1.2gを加えて10分間攪拌し、そこへ25wt%臭化セチルトリメチルアンモニウム水溶液77gを加えて0.5時間静置した。続いてこれに水20gを加えたものを500mlオートクレーブ内で100℃で14時間反応させ、内容物を濾過し、固体部分を540℃で4時間焼成してシリケート型MCM41を得た。ソープトマチック（カルボエルバ社製 1800型）により、このシリケート型MCM41の平均細孔径を測定した結果は40Åであった。次にこのシリケート型MCM41を窒素気流下200℃で4時間乾燥させた後、100mlの反応器（シュレンク）に入れ、トルエン50ml、メチルアルミノキサン（東ソー・アクト製、A110wt%/トルエン）をA1原子換算で9mmolに加え、30℃で1時間攪拌、次いで3時間還流を行なった。このとき得られた触媒成分をC1とする。

【0033】〈重合〉1000mlのオートクレーブにヘキサン600mlを入れ、トリイソブチルアルミニウム0.2mmol、C1溶液1ml、ビス（ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド0.5 μ molを加え、エチレン7kgf/cm²をかけて70℃で30分重合を行なった。このとき得られたポリマーは109gであり、触媒活性は 2.4×10^6 g·PE/g·Zrであった。また、このポリマーについてGPC（ウオーターズ社製 150-CV型）により分子量並びに分子量分布を測定したところ、 $M_w = 9.0 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n = 2.4$ という結果が得られた。また、得られたポリマーの嵩密度は0.19であった。

【0034】

【実施例2】

〈触媒調製〉及び〈重合〉

J. Am. Chem. Soc., 114 P. 1083

4 (1992) 記載の方法に従い、29wt%水酸化セチルトリメチルアンモニウム水溶液（水酸化イオン交換率25%）200gとペーマイト（触媒化成工業製 Cataloid AP）2g、10wt%ケイ酸テトラメチルアンモニウム水溶液100g、シリカ（日本シリカ工業製 ニップシール）25gを1000mlビーカー内で攪拌混合、この混合物を1000mlオートクレーブ内で150℃で48時間反応させた後、内容物を濾過し、固体部分を540℃で4時間焼成してアルミノシリケート型MCM41を得た。実施例1と同様の方法により測定したこのものの平均細孔径は40Åであった。以下、実施例1においてシリケート型MCM41の代わりにこのアルミノシリケート型MCM41を用いた以外は実施例1と全く同様に実験を行なった。このとき得られたポリマーは115g、触媒活性は 2.5×10^6 g·PE/g·Zrであった。また実施例1と同様の方法により測定した分子量並びに分子量分布は $M_w = 7.9 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n = 2.3$ であり、ポリマーの嵩密度は0.20であった。

【0035】

【比較例1】実施例1において、シリケート型MCM41の代わりにアモルファスシリカ（富士シリシア化学製 CARI ACTQ-15、平均細孔径150Å）を用いた以外は実施例1と全く同様に実験を行なった。このとき得られたポリマーは59g、触媒活性は 1.3×10^6 g·PE/g·Zrであった。また実施例1と同様の方法により測定した分子量及び分子量分布は $M_w = 8.3 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n = 2.4$ であり、ポリマーの嵩密度は0.19であった。

【0036】

【実施例3】実施例1においてビス（ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドの代わりに（ヒドロトリスピラゾリルボレート）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドを用いた以外は実施例1と全く同様に実験を行なった。このとき得られたポリマーは23.2g、触媒活性は 5.1×10^5 g·PE/g·Zrであった。また、実施例1と同様の方法により測定した分子量並びに分子量分布は $M_w = 8.8 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n = 2.5$ であり、ポリマーの嵩密度は0.20であった。

【0037】

【比較例2】実施例3において、シリケート型MCM41の代わりにアモルファスシリカ（富士シリシア化学製 CARI ACTQ-15、平均細孔径150Å）を用いた以外は実施例3と全く同様に実験を行なった。このとき得られたポリマーは10.3g、触媒活性は 2.3×10^5 g·PE/g·Zrであった。また実施例1と同様の方法により測定した分子量並びに分子量分布は $M_w = 7.6 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n = 2.4$ であり、ポリマーの嵩密度は0.20であった。

11

【0038】

【実施例4】実施例1においてビス（ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドの代わりに、（ホスホリル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドを用いた以外は、実施例1と全く同様に実験を行った。この時得られたポリマーは15.6g、触媒活性は $3.4 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{PE} / \text{g} \cdot \text{Zr}$ であった。また、実施例1と同様の方法により測定した分子量並びに分子量分布は、 $M_w = 8.1 \times 10^5$ 、 $M_w / M_n = 2.3$ であり、ポリマーの嵩密度は0.19であった。

【0039】

【比較例3】実施例4において、シリケート型MCM41の代わりにアモルファスシリカ（富士シリシア化学製

12

CARiACTQ-15、平均細孔径150Å）を用いた以外は実施例4と全く同様に実験を行なった。このとき得られたポリマーは9.8g、触媒活性は $2.2 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{PE} / \text{g} \cdot \text{Zr}$ であった。また実施例1と同様の方法により測定した分子量並びに分子量分布は $M_w = 7.5 \times 10^5$ 、 $M_w / M_n = 2.4$ であり、ポリマーの嵩密度は0.18であった。

【0040】

【発明の効果】担体としてMCM41を用い、予備重合や前重合を行なわなうことなく担持する本発明の方法によりオレフィンの重合を行なった場合、従来の担持型触媒に比べて、触媒成分中の単位遷移金属重量当たり高い重合体収率でポリオレフィンを得ることができる。

10

THIS PAGE BLANK (USPTO)